

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/146328 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/28 (2006.01) H01L 29/47 (2006.01)  
H01L 21/329 (2006.01) H01L 29/872 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057314
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 14 日(14.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-082041 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木下 明将(KINOSHITA, Akimasa); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 辻 崇(TSUJI, Takashi); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

Kanagawa (JP). 福田 憲司(FUKUDA, Kenji); 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 酒井 昭徳(SAKAI, Akinori); 〒1006020 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 20 階 酒井総合特許事務所 Tokyo (JP).

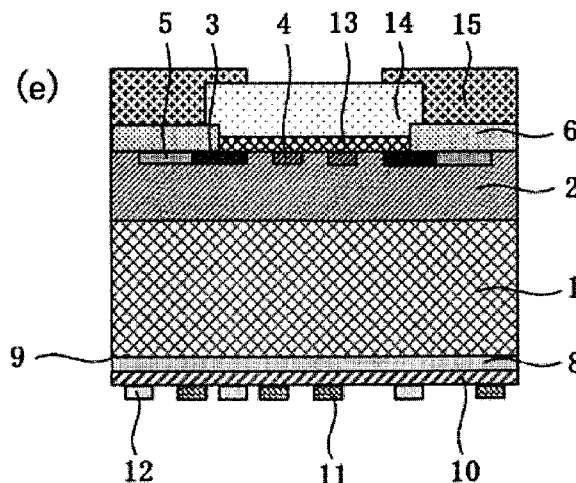
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING METHOD AND SILICON CARBIDE SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURED BY SAME

(54) 発明の名称: 炭化珪素半導体装置の製造方法及び当該方法により製造された炭化珪素半導体装置



(57) Abstract: This silicon carbide semiconductor device manufacturing method is provided with: a step (A) wherein a first conductivity-type silicon carbide substrate (1) is prepared; a step (B) wherein a first conductivity-type epitaxial layer (2) is formed on one main surface of the first conductivity-type silicon carbide substrate (1); a step (C) wherein a first metal layer is formed on the other main surface of the first conductivity-type silicon carbide substrate (1); a step (D) wherein, after the step (C), the silicon carbide substrate is heat treated, an ohmic contact is formed between the first metal layer and the other main surface of the silicon carbide substrate, and a layer of a substance (10) having excellent adhesiveness with other metals is formed on the first metal layer; and a step (E) wherein, after the step (D), an impurity in the surface of the first metal layer (8) on the other main surface is removed and cleaned. The heat treatment in the step (D) is performed at a temperature of 1,100°C or higher.

(57) 要約:

[続葉有]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

第 1 導電型の炭化珪素基板 (1) を準備する工程 (A) と、前記第 1 導電型の炭化珪素基板 (1) の 1 つの主面上に第 1 導電型のエピタキシャル層 (2) を形成する工程 (B) と、前記第 1 導電型の炭化珪素基板 (1) の他の主面上に第 1 の金属層を形成する工程 (C) と、前記工程 (C) の後、前記炭化珪素基板を熱処理し、前記第 1 の金属層と前記炭化珪素基板の他方の主面との間にオーミック接合と、前記第 1 の金属層上に他の金属と密着性の良い物質 (10) の層を形成する工程 (D) と、前記工程 (D) の後、他方の主面上の第 1 の金属層 (8) 表面の不純物を除去し清浄化する工程 (E) と、を備え、前記工程 (D) の熱処理を、1100℃以上で行う。

## 明 細 書

発明の名称：

炭化珪素半導体装置の製造方法及び当該方法により製造された炭化珪素半導体装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素半導体装置の製造方法、特に、金属／炭化珪素半導体界面を有する炭化珪素半導体装置の製造方法において、金属堆積膜の密着性を向上させる方法、及び当該方法により製造された炭化珪素半導体装置に関するものである。

### 背景技術

[0002] 炭化珪素（S i C）は化学的に非常に安定な材料であり、バンドギャップが3 e Vと広く、高温でも半導体として極めて安定的に使用することができる。また、最大電界強度もシリコン（S i）より1桁以上大きいため、パワー半導体素子の観点から性能限界の近いシリコンに代わる材料として注目されている（例えば、下記非特許文献1参照。）。

[0003] 半導体装置は製造工程の終盤で外部装置と接続するための配線用金属膜の形成を行う。この配線用金属膜に要求される項目は、接触抵抗が小さいこと、ダイシング時に剥離がないこと、ボンディングやダイボンディング後の長時間の使用にも耐えられ剥離が起こらないこと等、多くの項目があるが特に剥離が起こらないことが求められており、密着性の強さが要求される。これは炭化珪素を材料とした炭化珪素半導体装置でも例外ではない。

[0004] 炭化珪素を材料とした炭化珪素半導体装置は炭化珪素がカーボンを含み、半導体装置の作製（製造）の工程で金属と反応させるための高温の処理が多用され、さらに反応後に多くの工程を通す必要があることから、表面にグラファイト層等の剥離を誘発する層が形成されやすい。このため、グラファイト層等の剥離を誘発する層上に配線用等の金属膜を堆積することとなり、配線用金属膜の剥離が起こりやすい。

[0005] 特に、炭化珪素半導体装置において低抵抗接続となるオーミック電極を形成する工程に注目すると、炭化珪素基板上にニッケル（Ni）膜を堆積した後、熱処理を行いNi膜中のNiと炭化珪素基板中のシリコンとを反応させ、炭化珪素基板上に、例えばNiシリサイド膜を形成すれば良いことが報告されている。しかしながら、Niを熱処理してNiシリサイド膜を形成した場合、Niは炭化珪素基板中のカーボン（C）と反応しないため、余ったカーボンがNiシリサイド膜上にグラファイト層を形成してしまう。さらに、この後複数の工程を通過するため、オーミック電極表面に密着性を低下させる汚染物の堆積が起こる。この汚染物の堆積された面上に外部装置との接続用の配線用金属膜を作製すると密着力が低下し、配線用金属膜の剥離を引き起こす要因となる。

[0006] このため、Niシリサイド膜の表面に形成されたグラファイト層を酸素ガス（O<sub>2</sub>）雰囲気または不活性ガス（アルゴン（Ar）等）雰囲気中でのプラズマプロセスにて除去し、配線用金属膜の剥離を防止すること（例えば、下記特許文献1参照。）や、炭化珪素基板上に堆積したNi膜を熱処理する前に予めNi膜上にNiシリサイド膜を形成し、グラファイト層が表面に出ないようにする方法（例えば、下記特許文献2参照。）や、Ni膜上にカーボンと反応する金属を堆積して熱処理することにより金属カーバイド層を表面に形成する方法（例えば、下記特許文献3参照。）により配線用金属膜の剥離を抑制する方法が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003-243323号公報

特許文献2：特開2006-332358号公報

特許文献3：特開2006-344688号公報

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：IEEE Transaction on Electron Devices (Vol. 36, p. 1811, 1989)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 前述したように、炭化珪素半導体装置の製造工程において配線用金属膜の剥離を引き起こすグラファイト層等の剥離原因物質となる層が形成される要因は多くある。この剥離原因物質を、上記特許文献1等のようにアルゴン（Ar）スパッタ等の物理的手段で除去した場合、剥離原因物質の除去のみならず、低抵抗接続に必要なNiシリサイド層も除去されてしまう。正確に剥離原因物質のみを除去する方法を確立することは困難である。また、上記特許文献3等のようにカーボンと化合物を形成する金属を堆積して熱処理をさせることにより析出グラファイトを除去する方法は工程を簡略化することができるが、析出グラファイトを除去した後の工程における汚染物質による配線用金属膜の剥離は避けられない。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑み、金属膜を炭化珪素基板に堆積した後、アニールにより金属膜と炭化珪素基板との間にオーミック接合を形成させ、他の金属膜との密着性が良く、且つ、Arスパッタ等の物理的手段に対する耐性の高い層を表面に形成させ、オーミック電極等を形成する過程で生じる剥離原因物質を優先的にArスパッタにより除去を行い、他の金属膜との密着性の良い表面を露出させることで、露出された接続用の配線用金属膜と外部装置との密着性を良くする半導体装置の製造方法において、配線用金属膜の剥離を抑制することができる方法を提供することを目的とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、炭化珪素基板との間にオーミック接合を得るための第1の金属層に、Ni等のカーボンと反応しない元素を利用する場合、カーボンと反応して化合物を作る第4族、第5族、または第6族の金属とともに第1の金属層を形成することにより、1100℃以上で熱処理した後、第1の金属層上に剥離を誘発するグラファイトが減少し、且つ密着性の良い物質が形成されるという知見を得た。さらに、第4族、第5族、または第6族の金属の中でも特にチタン（Ti）は

、チタンシリサイド、チタンカーバイド、および、チタンとシリコンとカーボンとの3元系化合物 ( $Ti_xSi_yC_z$ ) を形成し、これらの化合物が物理的手段に耐性があるため、配線用金属膜の剥離を抑制する効果があるという知見を得た。

[0012] 本発明はこれらの知見に基づいて完成に至ったものであり、本発明によれば、以下の発明が提供される。

[0013] 上記課題を解決し、本発明の目的を達成するため、この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、次の特徴を有する。第1導電型の炭化珪素基板を準備し (A)、前記炭化珪素基板の一方の主面上に第1導電型のエピタキシャル層を形成する (B)。前記炭化珪素基板の他方の主面上に、ニッケル (Ni) と、第4族、第5族、または第6族の金属のいずれか1以上と、から構成される第1の金属層を形成する (C)。つぎに、前記炭化珪素基板を熱処理し、前記第1の金属層と前記炭化珪素基板の他方の主面との間にオーミック接合を形成し、前記第1の金属層上に他の金属との密着性の良い物質の層を形成する (D)。つぎに、前記炭化珪素基板の他方の主面上の第1の金属層の表面の不純物を除去し清浄化する (E)。そして、前記他の金属との密着性の良い物質の層を形成する工程 (D) の熱処理を、1100℃以上で行う。

[0014] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記第1の金属層が、ニッケル (Ni) と、チタン (Ti) と、から構成される層であることを特徴とする。

[0015] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記他の金属との密着性の良い物質の層を形成する工程 (D) の熱処理の最高温度が、1100℃以上、1350℃以下であることを特徴とする。

[0016] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記他の金属との密着性の良い物質の層を形成する工程 (D) の熱処理の保持時間が、1秒以上、1時間以下であることを特徴とする。

[0017] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明におい

て、前記他の金属との密着性の良い物質の層を形成する工程（D）の熱処理の昇温速度が、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上、 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下であることを特徴とする。

[0018] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記他の金属との密着性の良い物質の層が、前記第1の金属層上に部分的に残された層で形成されていることを特徴とする。

[0019] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記他の金属との密着性の良い物質の層が、チタンカーバイドまたはチタンとシリコンとカーボンとの3元系化合物（ $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ ）で形成されることを特徴とする。

[0020] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記第1の金属層の表面の不純物を除去し清浄化する工程（E）においては、イオンを衝突させて不純物を除去し清浄化する逆スパッタ法を使用することを特徴とする。

[0021] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記イオンが、イオン化したアルゴン（Ar）であることを特徴とする。

[0022] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記他の金属との密着性の良い物質の層を形成する工程（D）と前記第1の金属層の表面の不純物を除去し清浄化する工程（E）の間に、前記炭化珪素基板の一方主面の前記エピタキシャル層上に、第2の金属層を形成する工程（F）をさらに含むことを特徴とする。

[0023] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記炭化珪素基板を $1000^{\circ}\text{C}$ 以下で熱処理して、前記第2の金属層と前記エピタキシャル層との間にショットキー接合を形成する工程（G）をさらに含むことを特徴とする。

[0024] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記ショットキー接合を形成する工程（G）の熱処理の最高温度が、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上、 $600^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

- [0025] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記ショットキー接合を形成する工程（G）の熱処理の保持時間が、1分以上、30分以下であることを特徴とする。
- [0026] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記ショットキー接合を形成する工程（G）の熱処理の昇温速度が、1℃/秒以上、10℃/秒以下であることを特徴とする。
- [0027] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記第1導電型のエピタキシャル層を形成する工程（B）と前記第1の金属層を形成する工程（C）の間に、前記エピタキシャル層の前記第2の金属層が形成される領域の下部になる領域に第2導電型領域を選択的に形成する工程（H）をさらに含むことを特徴とする。
- [0028] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記第2導電型領域を選択的に形成する工程（H）では、前記第2導電型領域をストライプ状に配置することを特徴とする。
- [0029] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記炭化珪素基板の（0001）面上に、前記エピタキシャル層を形成することを特徴とする。
- [0030] この発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法は、上述した発明において、前記炭化珪素基板の（000-1）面上に、前記エピタキシャル層を形成することを特徴とする。
- [0031] この発明にかかる炭化珪素半導体装置は、上述した炭化珪素半導体装置の製造方法により製造された炭化珪素半導体装置であって、次の特徴を有する。前記第1の金属層上に形成された、前記他の金属との密着性の良い物質の層において、第4族、第5族、または第6族の金属のいずれかとの結合を有するカーボン原子の比率が20%以上である。
- [0032] この発明にかかる炭化珪素半導体装置は、上述した発明において、Ti-C結合を持つカーボン原子の比率が20%以上であることを特徴とする。

## 発明の効果

[0033] 本発明によれば、炭化珪素半導体装置を製造する過程において、配線用金属膜の剥離を引き起こすグラファイト等の剥離原因物質の形成を抑え、他の金属との密着性の高い物質を表面に形成し、外部装置と接続用の配線用金属膜との密着を良くし、剥離のない安定した構造の半導体装置を供給することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0034] [図1-1]図1-1は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[図1-2]図1-2は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[図1-3]図1-3は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[図1-4]図1-4は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[図1-5]図1-5は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[図1-6]図1-6は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[図2]図2は、本発明の第一の実施形態における配線用金属膜としてTi膜、Ni膜、Au膜を使用した時の半導体装置の断面図である。

[図3]図3は、本発明の第一の実施形態における、Ti-C結合状態を持つ物質であるTiカーバイドの割合と密着性との関係を示した特性図である。

[図4]図4は、本発明の第一の実施形態における、Ti-C結合状態を持つ物質であるTiカーバイドの割合とシンタリング温度の関係を示した特性図である。

[図5]図5は、本発明の第一の実施形態における他の金属と密着性の良い物質の層として、部分的に残された層が形成された時の半導体装置の断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0035] 本発明の炭化珪素半導体の製造方法は、第1導電型の炭化珪素基板を準備する工程（A）と、前記第1導電型の炭化珪素基板の一方の主面上に第1導電型のエピタキシャル層を形成する工程（B）と、前記第1導電型の炭化珪素基板の他方の主面上に、ニッケル（Ni）と、第4族、第5族、または第6族の金属のいずれか1以上とから構成される第1の金属層を形成する工程（C）と、前記工程（C）の後、前記炭化珪素基板を熱処理し、前記第1の金属層と前記炭化珪素基板の他方の主面との間にオーミック接合と、前記第1の金属層上に他の金属と密着性の良い物質の層を形成する工程（D）と、前記工程（D）の後、炭化珪素基板の他方の主面上の第1の金属層表面の不純物を除去し清浄化する工程（E）と、を備え、前記工程（D）の熱処理を、1100℃以上で行うことを特徴とするものである。

[0036] 本発明において、前述した炭化珪素基板の他方の主面上の第1の金属層は、ニッケル（Ni）と、第4族、第5族、または第6族の金属のいずれか1以上とから構成されており、均一または不均一に混合、またはさまざまな形態の層により構成されている。本発明において、Niとともに第1の金属層を構成する第4族の金属としては、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）等、第5族の金属としては、バナジウム（V）、タンタル（Ta）等、第6族の金属としては、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）等があげられる。

[0037] 炭化珪素基板の他方の主面上の第1の金属層は、熱処理によって混合形態が変化し、熱処理後の第1の金属層となる。この、熱処理後の第1の金属層の表面に他の金属と密着性が良くArsパッタ等の物理的手段に対する耐性の高い物質の層（以下、他の金属との密着性の良い物質の層とする）が形成され、その上に密着性が悪く物理的手段により容易に除去される物質が形成される。その後、複数の工程を通過した後、さらに剥離原因となる物質が堆積される。この表面を物理的手段により処理すると、耐性が高く他の金属と密着性の高い物質の層のみが残るため、金属を堆積しても剥離が起こらない

。このため、不純物の除去は他の金属を堆積する直前に行うのがよい。

[0038] 本発明において、炭化珪素基板の他方の主面との間にオーミック接合を得るための第1の金属層に、N i 等のカーボンと反応しない元素を利用する場合、カーボンと反応して化合物を作る第4族、第5族、または第6族の金属とともに第1の金属層を形成することで、1100℃以上で熱処理した後の第1の金属層上に剥離を誘発するグラファイトが減少し、且つ密着性の良い物質が形成されるため効果がある。特に、第4族、第5族、または第6族の金属の中でもT i は、チタンシリサイド、チタンカーバイド、および、チタンとシリコンとカーボンとの3元系化合物 ( $T i \times S i y C z$ ) を形成する。これらの化合物が物理的手段に耐性があり、例えば配線用金属膜等の他の金属膜の剥離を抑制する効果がある。

[0039] 本発明において、前述した熱処理（アニール）温度の最高温度は、1100℃以上、1350℃以下が物理的手段に耐性があり、他の金属膜の剥離を抑制する物質を形成する効果がある。また、熱処理条件の保持時間は、1秒以上、1時間以下が物理的手段に耐性があり、剥離を抑制する物質を形成する効果がある。また、熱処理条件の昇温速度は、0.5℃/秒以上、20℃/秒以下が物理的手段に耐性があり、他の金属膜の剥離を抑制する物質を形成する効果がある。

[0040] また、本発明においては、前述した物理的手段に耐性があり、他の金属膜の剥離を抑制する物質からなる層は、第1の金属層の表面に部分的に残された層であっても効果がある。

[0041] 本発明において、不純物を除去し清浄化する方法として、イオンを衝突させて不純物除去し清浄化する逆スパッタ法が、剥離原因物質を優先的に除去する効果があり、中でも、A r イオンを衝突させて不純物を除去し清浄化する逆スパッタ法が好ましい。

[0042] 本発明においては、第1の金属層と炭化珪素基板の他方の主面との間にオーミック接合を形成した後、炭化珪素基板の一方の主面上にショットキーバリアダイオード（S B D）等の構造を形成する工程を通過した後、炭化珪素

基板の他方の主面上の第1の金属層表面の不純物を除去し清浄化する工程を行っても効果がある。また、炭化珪素基板の他方の主面は(0001)面、(000-1)面のどちらでも効果がある。なお、本明細書では、ミラー指数の表記において、“-”はその直後の指数につくバーを意味しており、指数の前に“-”を付けることで負の指数を表している。

[0043] 以下、本発明の実施形態について、添付図面を用いて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱することがなければ、種々の設計変更を行うことが可能である。また、各実施の形態では第1導電型をn型とし、第2導電型をp型としたが、本発明は第1導電型をp型とし、第2導電型をn型としても同様に成り立つ。

[0044] (第一の実施形態)

まず、第一の実施形態について説明する。図1-1～図1-6は、本発明の第一の実施形態における炭化珪素半導体装置の製造工程の一例を示した断面図である。

[0045] 図1-1(a)に示すように、例えば $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の窒素がドーピングされた、例えば厚さ $350 \mu\text{m}$ の、例えば主面として(0001)面を有する高濃度n型基板(炭化珪素基板)1を用意する。次に、図1-1(b)に示すように、この炭化珪素基板1の主面上に、例えば $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の窒素がドーピングされた、例えば厚さ $10 \mu\text{m}$ の低濃度n型ドリフト層2が堆積される。これにより、炭化珪素基板1上に低濃度n型ドリフト層2が堆積されてなる半導体基板が形成される。以下、この半導体基板の低濃度n型ドリフト層2側の面をおもて面とし、炭化珪素基板1側の面(炭化珪素基板1の他方の主面)を裏面とする。

[0046] 次に、図1-2(c)に示すように、低濃度n型ドリフト層2の表面層(基板おもて面の表面層)に終端構造用のp型領域3とJunction Barrier Schottky(JBS)構造用のp型領域4とJunction Termination Extension(JTE)構造用のp型領域5とをそれぞれ選択的に形成するためにアルミニウム(Al)を

、基板おもて面から例えばイオン注入装置で注入する。終端構造用のp型領域3とJBS構造用のp型領域4とJTE構造用のp型領域5とを形成するために注入されたアルミニウムを活性化するために、例えば、Ar雰囲気中において1650℃の温度で240秒間の活性化処理を行う。JBS構造用のp型領域4は、複数のJBS構造用のp型領域4が並ぶ方向と直交する方向に延びるストライプ状の平面レイアウトを有していてもよい。このような平面レイアウトでJBS構造用のp型領域4を配置することにより、逆電圧を印加した際に空乏層が広がって電界の集中が緩和され、単純なSBD構造よりも耐圧が向上する他、アバランシェ破壊がp型領域4とn型ドリフト層2との境界で起こるようになり、アバランシェ耐量を向上させることもできる。この後、活性化処理による表面汚染層を除去するために、例えば厚さ50nmの熱酸化層を形成して除去を行う。次に、例えば、厚さ0.5μmの層間絶縁膜6を低濃度n型ドリフト層2の上に形成する。

[0047] 次に、図1-2(c)に示すように、炭化珪素基板1の他方の主面に、第1の金属層7として、例えばNi膜を50nmとTi膜を10nmとを堆積する。この後、例えば急速加熱処理(RTA: Rapid Thermal Anneal)装置を用いて熱処理を行う。この熱処理条件としては、例えば1℃/秒の昇温速度で昇温し、例えば、900~1300℃に到達後、2分間保持する。

[0048] これにより、図1-2(c)に示す第1の金属層7がシリサイド化され、図1-3(d)に示すように層の形態が変化した第1の金属層8となり、炭化珪素基板1の他方の主面と第1の金属層8との間に低抵抗のオーミックコンタクト9が形成される。ここで、Ti膜中のTiと、炭化珪素基板1中のSiおよびカーボンとが反応し、Tiシリサイド(TiSi)、Tiカーバイド(TiC)、およびTiとSiとカーボンとの3元系化合物(Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>C<sub>z</sub>)のいずれか、またはいくつかの組み合わせで形成された他の金属との密着性の良い物質の層10が形成される。ここで、例えば熱処理の温度が低い等の条件によって、Tiと反応せずに残ったカーボン11が、熱処理

後の第1の金属層8表面に残る場合がある。

[0049] この後の工程に関しては図示していないが、例えば縦型SBDを製造するには本発明を実施する面の反対側（基板おもて主面側）にショットキーコンタクト等の構造を作製するため、多数の工程を通す。例えば、図1-4（e）に示すように、低濃度n型ドリフト層2とショットキー接合を持つ第2の金属層13を、例えばTiで形成し、例えば8℃/秒の昇温時間で昇温し、例えば500℃に到達後5分間保持してショットキー接合を形成する。ここで、熱処理（アニール）温度の最高温度は、1000℃以下、好ましくは400℃以上、600℃以下、熱処理条件の保持時間は、1分以上、30分以下、熱処理条件の昇温速度は、1℃/秒以上、10℃/秒以下が好適である。その理由は、上記条件の範囲内で基板を処理することにより、順方向立ち上がり電圧のばらつきを、中央値から10%以内の狭い範囲に抑えられるからである。

[0050] その後、第2の金属層13上に、ボンディング用電極パッドとして第3の金属層14を例えば5μmの厚さのAl-Siで形成し、第3の金属層14上に延在するように層間絶縁膜6上にポリイミド15を形成する。このため、図1-4（e）に示されるように、これらの多数の工程を通す過程で形成される汚染、例えばレジストの残渣によって形成される剥離原因物質12が炭化珪素基板1の他方の主面の表面に追加される。

[0051] ここで、例えばイオン化したアルゴン（Ar）を衝突させて不純物を除去し清浄化するために逆スパッタ法で裏面を処理すると、図1-5（f）に示すように、他の金属との密着性の良い物質の層10が基板裏面の表面に現れる。

[0052] 基板裏面の清浄化処理の直後に、他の金属との密着性の良い物質の層10が表面に露出されている状態で、図1-6（g）に示すように他の金属との密着性の良い物質の層10上に第4の金属層16を形成する。ここで、図2は、本発明の第一の実施形態における配線用金属膜となる第4の金属層16としてTi膜、Ni膜、Au膜を使用した時の半導体装置の断面図である。

例えば、図2に示すように蒸着装置によって真空中で、Ti膜17を例えば厚さ100nm、Ni膜18を例えば厚さ500nm、Au膜19を例えば厚さ200nm形成すると、剥離がなく抵抗の少ない外部装置と接続するための第4の金属層16ができる。

[0053] 本発明者らは、剥離の原因を調べるために、剥離の多い炭化珪素半導体装置と剥離のない炭化珪素半導体装置において、他の金属との密着性の良い物質の層10をESCAにより測定した。図3は、本発明の第一の実施形態における、Ti-C結合状態を持つ物質であるTiカーバイドの割合と密着性との関係を示した特性図である。図3に示されるように、他の金属との密着性の良い物質の層10における全原子のうち、Ti-C結合を持つカーボン原子の比率が20%以上で、第4の金属層16の剥離がなくなることが確認できた。

[0054] さらに、検討した結果、Ti-C結合を持つカーボン原子の比率が、前述した図1-3(d)に示す工程における加熱（シンタリング）の温度に関係することが判明した。図4は、本発明の第一の実施形態における、Ti-C結合状態を持つ物質であるTiカーバイドの割合とシンタリング温度の関係を示した特性図である。図4に示されるように、シンタリング温度が1100℃以上であると、Ti-C結合を持つカーボン原子の比率が20%以上となる。

[0055] これにより、Ti-C結合を持つTiC、TiとSiとカーボンとの3元系化合物（ $Ti_xSi_yC_z$ ）のいずれか、またはこれらの混合物が密着性の強い物質であって、1100℃以上のシンタリングにより密着性の高い層を作製することができるといえる。

[0056] また、本実施形態においては、カーボンと反応して化合物を作る金属として、Tiを用いたが、同様の効果は、Ti以外の第4族、第5族、または第6族の金属を用いても得られると考えられる。図5は、本発明の第一の実施形態における他の金属との密着性の良い物質の層として、部分的に残された層が形成された時の半導体装置の断面図である。図5に示されるように、他

の金属との密着性の良い物質の層 10 の存在比から、他の金属との密着性の良い物質の層 10 は部分的に残された層でも有効だと言える。

[0057] (第二の実施形態)

前述した第一の実施形態では、SBD装置を製造する場合について述べたが、基板おもて面側に他の装置、例えばMOSゲート（金属－酸化膜－半導体からなる絶縁ゲート）等のおもて面構造を製造することが可能である。第二の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置のおもて面構造以外の構成は、第一の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置と同様である。このため、第二の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置の製造工程は、第一の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置の製造工程においておもて面構造を形成する際に例えばMOSゲートを形成すればよい。

[0058] (第三の実施形態)

前述した第一の実施形態では、炭化珪素基板 1 の主面として(0001)面を例に述べたが、炭化珪素基板 1 の主面として(000-1)面を用いてもよい。第三の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置の炭化珪素基板 1 以外の構成は、第一の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置と同様である。このため、第二の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置の製造工程は、第一の実施形態にかかる炭化珪素半導体装置の製造工程において、主面として(000-1)面を有する炭化珪素基板 1 を用いればよい。

[0059] なお、前述の第一の実施形態では、基板全面均一な電極を形成した断面図に従って説明したが、本発明は、基板主面表面に部分的に電極を形成した炭化珪素半導体装置、例えばMPS (Merged PIN and Schottky Barrier) 構造ダイオードのコンタクトに対応させることが可能である。

### 産業上の利用可能性

[0060] 以上のように、本発明にかかる炭化珪素半導体装置の製造方法及び当該方法により製造された炭化珪素半導体装置は、金属膜と炭化珪素基板との間にオーミック接合を有する半導体装置に有用である。

## 符号の説明

- [0061]
- 1 第1導電型炭化珪素基板
  - 2 第1導電型炭化珪素エピタキシャル層
  - 3 第2導電型不純物イオン注入領域（JBS）
  - 4 第2導電型不純物イオン注入領域（終端）
  - 5 第2導電型不純物イオン注入領域（JTE）
  - 6 層間絶縁膜
  - 7 第1の金属層
  - 8 熱処理後の第1の金属層
  - 9 オーミック接合
  - 10 他の金属との密着性の良い物質の層
  - 11 未反応で残ったカーボン
  - 12 工程中に付着した剥離原因物質
  - 13 第2の金属層（ショットキー接合用金属）
  - 14 第3の金属層（電極パッド）
  - 15 ポリイミド
  - 16 第4の金属層
  - 17 Ti層
  - 18 Ni層
  - 19 Au層

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1導電型の炭化珪素基板を準備する工程（A）と、  
前記炭化珪素基板の一方の主面上に第1導電型のエピタキシャル層を形成する工程（B）と、  
前記炭化珪素基板の他方の主面上に、ニッケル（Ni）と、第4族、第5族、または第6族の金属のいずれか1以上と、から構成される第1の金属層を形成する工程（C）と、  
前記工程（C）の後、前記炭化珪素基板を熱処理し、前記第1の金属層と前記炭化珪素基板の他方の主面との間にオーミック接合を形成し、前記第1の金属層上に他の金属との密着性の良い物質の層を形成する工程（D）と、  
前記工程（D）の後、前記炭化珪素基板の他方の主面上の第1の金属層の表面の不純物を除去し清浄化する工程（E）と、  
を含み、  
前記工程（D）の熱処理を、1100℃以上で行うことを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 前記第1の金属層が、ニッケル（Ni）と、チタン（Ti）と、から構成される層であることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 前記工程（D）の熱処理の最高温度が、1100℃以上、1350℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（D）の熱処理の保持時間が、1秒以上、1時間以下であることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（D）の熱処理の昇温速度が、0.5℃/秒以上、20℃/秒以下であることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。

- [請求項6] 前記他の金属との密着性の良い物質の層が、前記第1の金属層上に部分的に残された層で形成されていることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項7] 前記他の金属との密着性の良い物質の層が、チタンカーバイドまたはチタンとシリコンとカーボンとの3元系化合物 ( $Ti_xSi_yC_z$ ) で形成されることを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項8] 前記工程(E)においては、イオンを衝突させて不純物を除去し清浄化する逆スパッタ法を使用することを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項9] 前記イオンが、イオン化したアルゴン ( $Ar$ ) であることを特徴とする請求項8に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記工程(D)と前記工程(E)の間に、前記炭化珪素基板の一方主面の前記エピタキシャル層上に、第2の金属層を形成する工程(F)をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項11] 前記炭化珪素基板を1000℃以下で熱処理して、前記第2の金属層と前記エピタキシャル層との間にショットキー接合を形成する工程(G)をさらに含むことを特徴とする請求項10に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項12] 前記工程(G)の熱処理の最高温度が、400℃以上、600℃以下であることを特徴とする請求項11に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項13] 前記工程(G)の熱処理の保持時間が、1分以上、30分以下であることを特徴とする請求項11に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項14] 前記工程(G)の熱処理の昇温速度が、1℃/秒以上、10℃/秒以下であることを特徴とする請求項11に記載の炭化珪素半導体装置

の製造方法。

[請求項15] 前記工程（B）と前記工程（C）の間に、前記エピタキシャル層の前記第2の金属層が形成される領域の下部になる領域に第2導電型領域を選択的に形成する工程（H）をさらに含むことを特徴とする請求項10に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。

[請求項16] 前記工程（H）では、前記第2導電型領域をストライプ状に配置することを特徴とする請求項15に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。

[請求項17] 前記炭化珪素基板の（0001）面上に、前記エピタキシャル層を形成することを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。

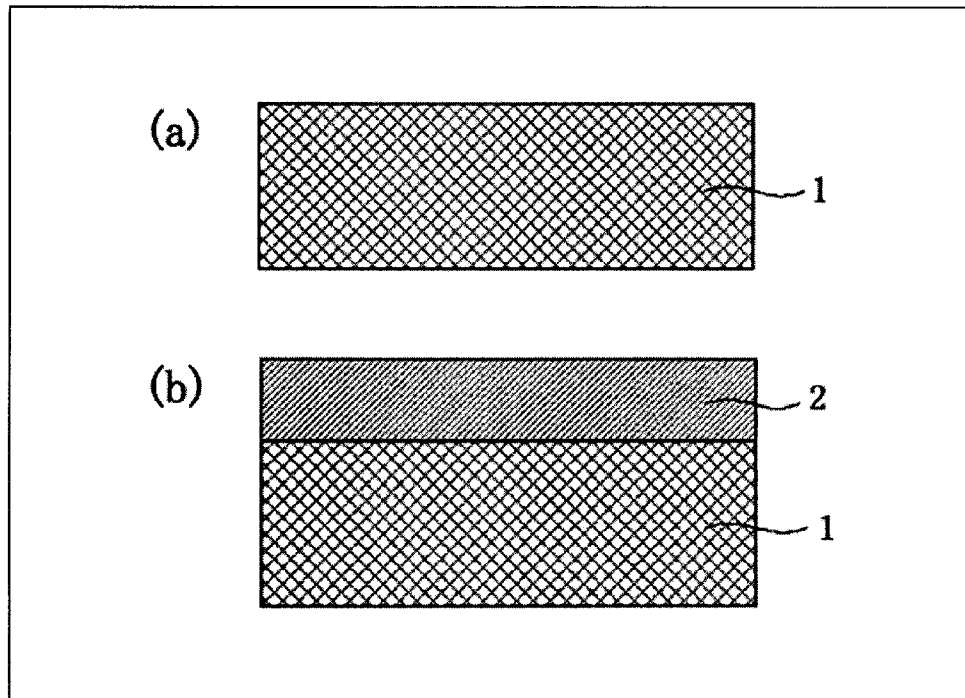
[請求項18] 前記炭化珪素基板の（000-1）面上に、前記エピタキシャル層を形成することを特徴とする請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法。

[請求項19] 請求項1～18のいずれか1項に記載された製造方法により製造された炭化珪素半導体装置であって、

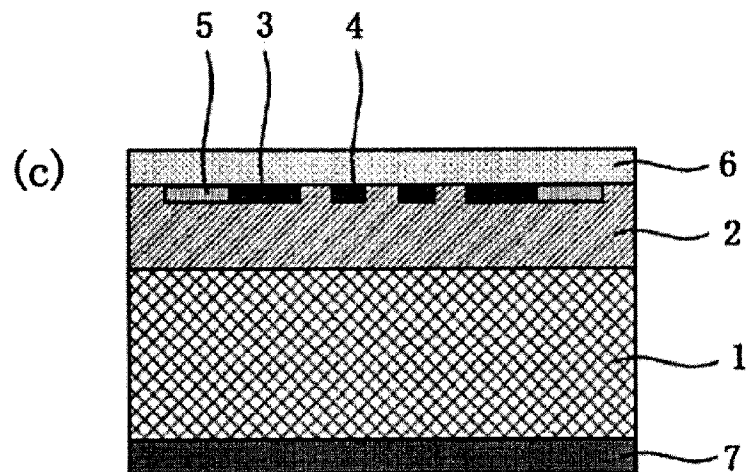
前記第1の金属層上に形成された、前記他の金属との密着性の良い物質の層において、第4族、第5族、または第6族の金属のいずれかとの結合を有するカーボン原子の比率が20%以上であることを特徴とする炭化珪素半導体装置。

[請求項20] T i - C結合を持つカーボン原子の比率が20%以上であることを特徴とする請求項19に記載の炭化珪素半導体装置。

[図1-1]

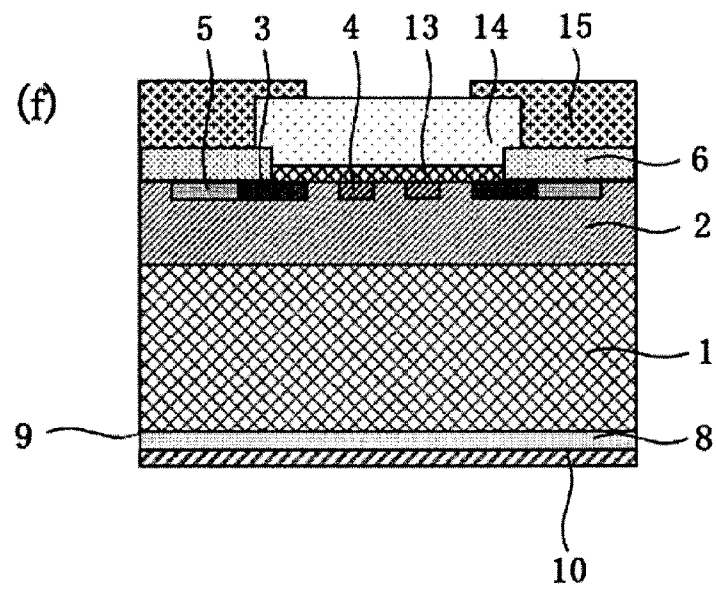


[図1-2]

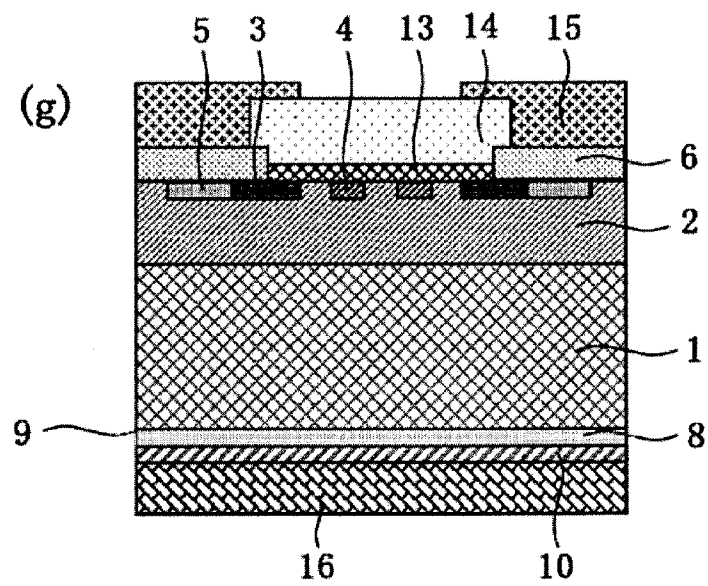




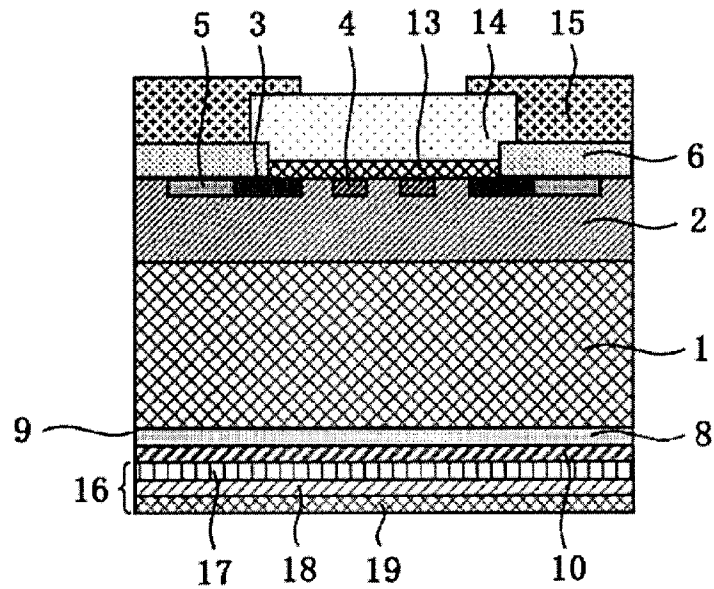
[図1-5]



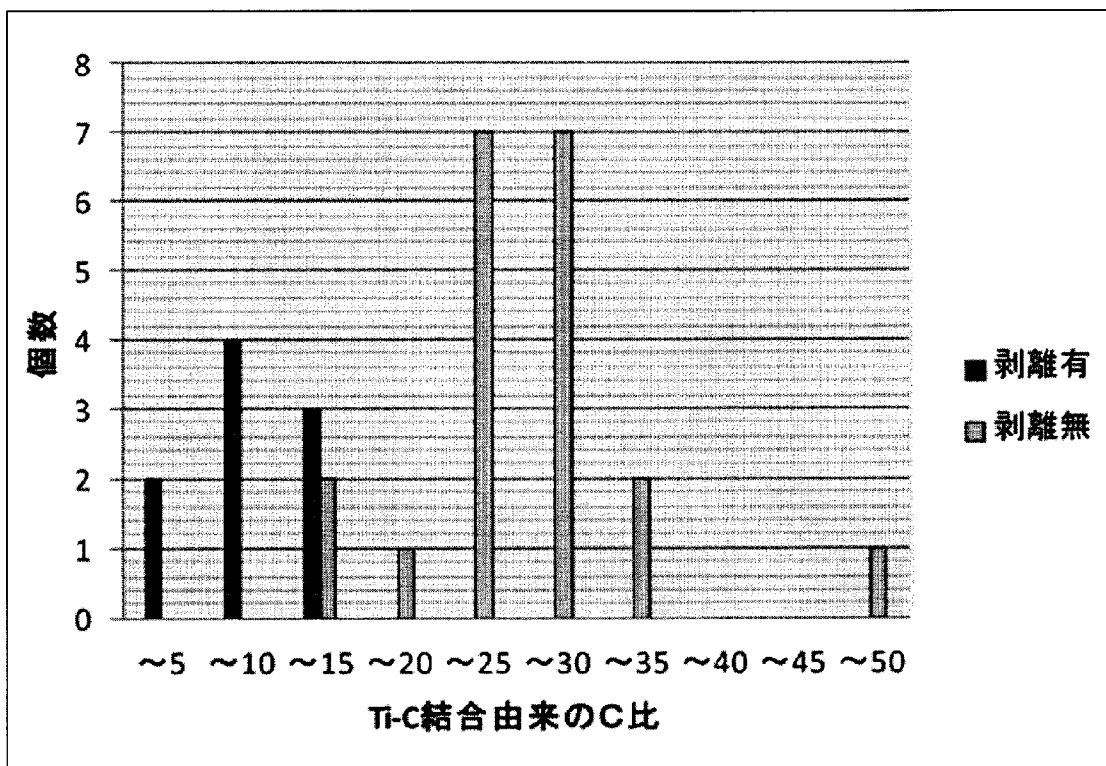
[図1-6]



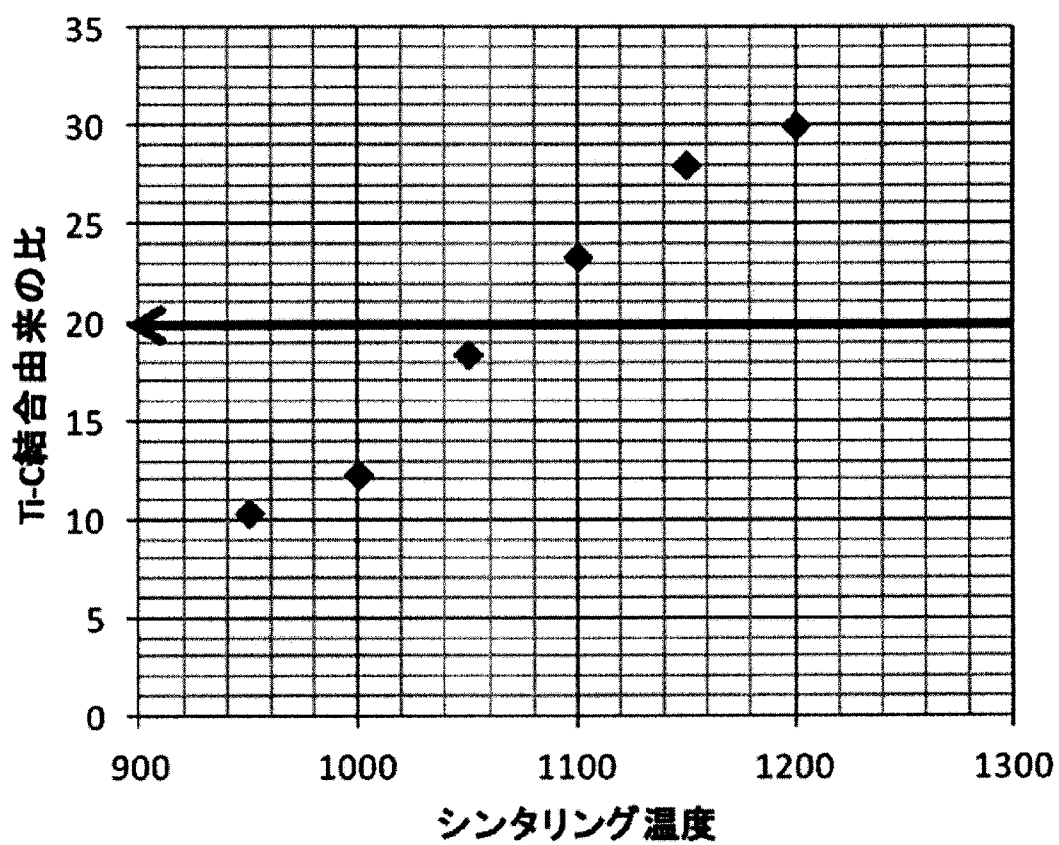
[図2]



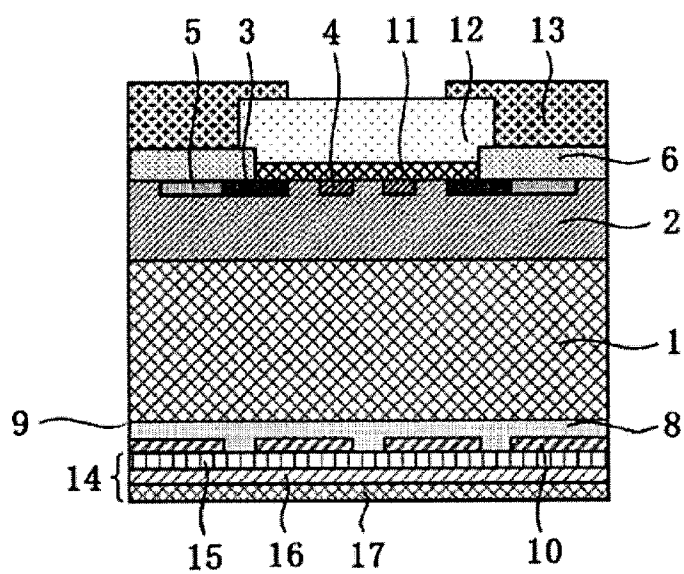
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057314

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/28(2006.01)i, H01L21/329(2006.01)i, H01L29/47(2006.01)i,  
H01L29/872(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/28, H01L21/329, H01L29/47, H01L29/872

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2006-344688 A (Denso Corp., University of Newcastle),<br>21 December 2006 (21.12.2006),<br>paragraphs [0048], [0058] to [0068], [0073] to [0075], [0083]; fig. 2, 4<br>& US 2006/0273323 A1 & GB 2427071 A | 1-20                  |
| Y         | JP 2009-094392 A (Mitsubishi Electric Corp.),<br>30 April 2009 (30.04.2009),<br>paragraphs [0012] to [0034]; fig. 1<br>& US 2009/0098719 A1 & DE 102008047159 A                                               | 1-20                  |
| Y         | WO 2010/134344 A1 (Mitsubishi Electric Corp.),<br>25 November 2010 (25.11.2010),<br>paragraphs [0061], [0080], [0097]<br>(Family: none)                                                                       | 4, 5, 19, 20          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 June, 2013 (05.06.13)

Date of mailing of the international search report  
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057314

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                       | Relevant to claim No.    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Y         | JP 2009-266969 A (Toyota Motor Corp., Denso Corp.),<br>12 November 2009 (12.11.2009),<br>paragraphs [0013] to [0017]; fig. 2, 3<br>& US 2009/0269908 A1 & DE 102009002576 A              | 16, 19, 20               |
| Y         | JP 09-052796 A (Fuji Electric Co., Ltd.),<br>25 February 1997 (25.02.1997),<br>paragraphs [0009] to [0015]<br>(Family: none)                                                             | 18-20                    |
| P, X      | WO 2012/165513 A1 (National Institute of<br>Advanced Industrial Science and Technology),<br>06 December 2012 (06.12.2012),<br>paragraphs [0013] to [0046]; fig. 1 to 8<br>(Family: none) | 1-3, 6-12, 15,<br>19, 20 |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28(2006.01)i, H01L21/329(2006.01)i, H01L29/47(2006.01)i, H01L29/872(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28, H01L21/329, H01L29/47, H01L29/872

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2006-344688 A (株式会社デンソー, ユニバーシティ・オブ・ニューキャッスル)<br>2006.12.21, 段落【0048】、【0058】 - 【0068】、【0073】 - 【0075】、<br>【0083】、図2, 4<br>& US 2006/0273323 A1 & GB 2427071 A | 1-20           |
| Y               | JP 2009-094392 A (三菱電機株式会社)<br>2009.04.30, 段落【0012】 - 【0034】、図1<br>& US 2009/0098719 A1 & DE 102008047159 A                                                      | 1-20           |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 直也

5 0

4 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                             |                          |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                           | 関連する<br>請求項の番号           |
| Y                     | WO 2010/134344 A1 (三菱電機株式会社)<br>2010.11.25, 段落[0061], [0080], [0097]<br>(ファミリーなし)                                           | 4, 5, 19, 20             |
| Y                     | JP 2009-266969 A (トヨタ自動車株式会社, 株式会社デンソー)<br>2009.11.12, 段落【0013】 - 【0017】, 図2, 3<br>& US 2009/0269908 A1 & DE 102009002576 A | 16, 19, 20               |
| Y                     | JP 09-052796 A (富士電機株式会社)<br>1997.02.25, 段落【0009】 - 【0015】<br>(ファミリーなし)                                                     | 18-20                    |
| P, X                  | WO 2012/165513 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所)<br>2012.12.06, 段落[0013]-[0046], 図1-8<br>(ファミリーなし)                                       | 1-3, 6-12,<br>15, 19, 20 |